



文章栏目: 大气污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202111042 中图分类号 X511 文献标识码 A

王晨凯, 张安超, 张新民, 等. 共沉淀法制备 BiOI/BiOCl 复合微球及其光催化脱汞性能[J]. 环境工程学报, 2022, 16(7): 2208-2219.  
[WANG Chenkai, ZHANG Anchao, ZHANG Xinmin, et al. BiOI/BiOCl composite microspheres prepared by coprecipitation method and their photocatalytic performance for mercury removal[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2022, 16(7): 2208-2219.]

## 共沉淀法制备 BiOI/BiOCl 复合微球及其光催化脱汞性能

王晨凯, 张安超<sup>✉</sup>, 张新民, 李海霞, 梅艳阳, 郑海坤, 张森

河南理工大学机械与动力工程学院, 焦作 454003

**摘要** 为提升 BiOCl 光催化活性以克服其可见光响应能力差的问题, 采用共沉淀法制备出三维 BiOI/BiOCl 复合微球光催化剂。利用 N<sub>2</sub> 吸附-脱附、扫描电子显微镜、X 射线衍射、紫外-可见漫反射光谱、X 射线光电子能谱和电子自旋共振等方法对复合材料的孔隙特征、形貌、成分、光学性质等进行详细地表征, 并通过一系列实验研究了 BiOI/BiOCl 摩尔比、荧光灯辐照、光催化剂剂量、无机阴离子和清除剂等因素对复合材料湿法脱除 Hg<sup>0</sup> 性能的影响。研究结果显示, 当 BiOI/BiOCl 摩尔比为 1:9 时, 其脱汞效率高达 96%, 是 BiOI 的 1.4 倍, BiOCl 的 2.7 倍。与单独使用 BiOI/BiOCl 光催化剂相比, 荧光灯与 BiOI/BiOCl 光催化剂联合能极大的提高 Hg<sup>0</sup> 去除效率。含有 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的反应溶液会抑制 BiOI/BiOCl 光催化剂对 Hg<sup>0</sup> 的脱除, 而 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 对脱汞效率影响较小。自由基捕获实验表明阴离子超氧自由基 (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>) 和空穴 (h<sup>+</sup>) 是去除 Hg<sup>0</sup> 的主要活性物质。根据实验结果、表征分析和密度泛函理论 (DFT) 提出了复合光催化剂的电荷转移过程及其脱除气态 Hg<sup>0</sup> 机理, 以期对湿法高效脱除 Hg<sup>0</sup> 提供参考。

**关键词** 光催化剂; 氯化铋; 碘化铋; 异质结; 单质汞

汞是一种具有较高毒性和生物累积性的重金属<sup>[1-2]</sup>, 其排放源通常分人为排放与自然排放 2 类。自然排放引起的汞污染约占汞排放总量的 1/4, 人为排放是汞污染的主要原因<sup>[3]</sup>。与燃煤电站烟气汞排放污染类似, 冶炼行业烟气亦是汞人为排放的重要来源, 其烟气中汞的质量浓度为 9.8~30 mg·m<sup>-3</sup>, 为普通燃煤电厂烟气中汞含量的近百倍。即使经过冷凝后回收烟气中部分高浓度液态 Hg<sup>0</sup>, 但剩余的 Hg<sup>0</sup> 含量依然较高, 远超国家限制标准<sup>[4-5]</sup>。因此, 亟需探寻清洁高效的冶炼行业烧结烟气 Hg<sup>0</sup> 治理方法。

光催化技术由于其绿色、高效和经济等优点已得到迅速发展。其中, TiO<sub>2</sub> 是研究最广泛的光催化剂之一<sup>[6]</sup>, 具有高化学稳定性、无毒无害、较高的光电转换效率、低成本等优点。然而, TiO<sub>2</sub> 基光催化剂不能利用资源丰富的太阳能, 仅能在紫外线 (ultraviolet, UV) 照射下获得优异的脱汞性能。寻找高效、可见光驱动且低成本的光催化剂去除 Hg<sup>0</sup> 仍是当前一项极具挑战的工作。卤氧化铋 BiOX(X=I, Br, Cl) 具有成本低、无毒的优点, 对有机污染物具有良好的光催化降解性能<sup>[7-9]</sup>。BiOX 是层状结构材料, 易在 [Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 层和双 [X] 层间形成内部静电场, 能有效地分离和迁移光生电子-空穴 (e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup>) 对<sup>[10-11]</sup>。三者之中, BiOCl 较宽的禁带宽度限制了其可见光催化性能; BiOI 则具有

收稿日期: 2021-11-08; 录用日期: 2022-05-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51676064); 河南省高校科技创新人才资助项目 (19HASTIT045); 河南理工大学创新型科研团队项目 (T2020-3)

第一作者: 王晨凯 (1997—), 男, 硕士研究生, 848194145@qq.com; ✉通信作者: 张安超 (1981—), 男, 博士, 教授, anchaozhang@126.com

较窄的禁带宽度 (1.77~1.92 eV) 及较宽的可见光响应范围, 致使其光生  $e^-h^+$  对复合率较高, 其光催化性能也不理想<sup>[12]</sup>。

有学者通过多种方法, 如控制形貌<sup>[13]</sup>、引入氧空位<sup>[14]</sup>、离子掺杂<sup>[15]</sup>和构建异质结<sup>[16]</sup>等来提高 BiOX 的光催化能力。SUDHARANI<sup>[17]</sup>等采用简便水热法合成了 BiOI 和 30%CuO/BiOI 纳米复合材料, 并发现与 BiOI 相比, 纳米花状 30%CuO/BiOI 光催化剂在 60 min 内对 MO 的降解效率能提升 40%。陈颖等<sup>[18]</sup>采用改进 Hummers 法制备出还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 并利用微波蚀刻法将其与 BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> 耦合, 发现  $n(\text{Bi}_2\text{WO}_6): n(\text{RGO-BiOCl/Bi}_2\text{WO}_6)$  为 50% 时, 降解率可达 94.6%, 远高于 BiOCl。张群等<sup>[19]</sup>采用水热法制备出 BiOI/BiOBr 催化剂, 发现荧光照下的 RhB 脱色率高达 100%, 为 BiOBr 的 1.5 倍。复合光催化剂在降解有机污染物方面有优异表现, 而卤氧化铋基复合光催化剂对气态单质汞降解的研究较少<sup>[20-21]</sup>。宽带隙能 BiOCl 和窄带隙能 BiOI 属于结构相似的层状结构 BiOX 材料。两者的复合可能综合各自优点, 产生一种性能优异的光催化复合材料<sup>[22-23]</sup>。

本研究采用化学共沉淀法将 BiOCl 与 BiOI 耦合制备出复合光催化材料, 在鼓泡式光催化测试平台上研究其在荧光灯辐照下对单质汞 ( $\text{Hg}^0$ ) 的脱除性能, 通过  $\text{N}_2$  吸附-脱附、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、紫外-可见漫反射光谱 (UV-vis DRS)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和电子自旋共振 (ESR) 等表征手段进行分析测试, 以阐明复合光催化剂物理化学结构与脱汞性能间的关系。

## 1 材料和方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 碘化钾 (KI) 和五水合硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 购于天津市科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 和冰乙酸 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , HAc) 购于山西同杰化学试剂有限公司; 氯化钾 (KCl) 由天津市河东区红岩试剂厂提供。所有化学试剂为分析纯, 用水为去离子水。

仪器: 真空干燥箱 (DZF-6050D, 郑州南北仪器设备有限公司); 磁力电动搅拌器 (HJ-4AS, 常州金坛良友仪器有限公司); 电子天平 (ESJ200-4B, 沈阳龙腾电子有限公司); 筛子 (120 目, 浙江上虞五四筛具厂); 比表面积及孔径分布测试仪 (美国康塔仪器公司 Autosorb-iQ 型); 场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司 FEI Quanta FEG 250); X 射线衍射 (XRD) 仪 (德国布鲁克 D8 Advance 型); 紫外-可见分光光度计 (日本日立 U-4100 型); X 射线光电子能谱 (XPS) 分析仪 (美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Escalab 250Xi 型); 电子自旋共振分析仪 (德国 Bruker 公司 ER200-SRC 型)。

### 1.2 光催化剂的制备

采用化学共沉淀法制备 BiOI/BiOCl 复合光催化剂, 具体方法如下。在磁力搅拌作用下将 0.03 mol 的  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  加至 50 mL 冰乙酸与 150 mL 去离子水混合液中, 搅拌至完全溶解; 然后加入 0.027 mol 的 KCl 和 0.003 mol 的 KI, 继续搅拌 120 min; 静置 4 h, 用去离子水和无水乙醇洗涤至中性, 置于干燥箱中 70 °C 干燥 24 h, 研磨、筛分至 0.12 mm, 记为 1BiOI/BiOCl。其中, 1 表示  $n(\text{I})/n(\text{I}+\text{Cl})$  为 10%。改变 KI 和 KCl 的浓度, 制备不同  $n(\text{I})/n(\text{Cl})$  的光催化剂材料, 分别命名为 2BiOI/BiOCl 和 3BiOI/BiOCl。纯 BiOCl 和 BiOI 的制备方法同上, 制备过程中不添加 KI 和 KCl。

### 1.3 光催化剂活性评价

在鼓泡式可见光催化活性测试平台上完成光催化剂的性能评价。该平台的设备及实验流程见文献 [24]。实验由  $\text{N}_2$  (平衡气)、 $\text{O}_2$  (体积占比约为 6%) 和  $\text{CO}_2$  (体积占比约为 12%) 按一定配比组成模拟烟气。光催化反应器进口  $\text{Hg}^0$  质量浓度 ( $C_m$ ) 约为  $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  (在标准状况下)。可见光源选用商用 11 W 荧光灯 (fluorescent lamp, FSL; 佛山电器照明股份有限公司提供)。  $\text{Hg}^0$  质量浓度由俄罗斯 LUMEX 汞仪器公司生产的 RA-915M 型在线测汞仪检测。模拟烟气携带汞渗透管挥发的气态  $\text{Hg}^0$  进入鼓泡式光催化反应器, 与反应器中光催化剂产生的活性物质反应, 可达到  $\text{Hg}^0$  光催化氧化为  $\text{Hg}^{2+}$  的目的。由于反应器流出的模拟烟气中含有一定的酸性气体和水蒸气, 会影响测汞仪的测量精度, 因此模拟烟气在进入测汞仪前需进行酸性气体的洗涤和干燥预处理。另外, 为防止汞污

染环境,采用活性炭吸附方法脱除尾气中未反应的  $\text{Hg}^0$ 。如无特殊说明,反应溶液温度为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,光催化剂剂量为  $0.5\text{ g}$ ,反应器中溶液体积为  $1.0\text{ L}$ ,模拟烟气总流量为  $1.5\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 。光催化剂对  $\text{Hg}^0$  的脱除效率按式(1)计算。

$$\eta = (1 - C_{\text{out}}/C_{\text{in}})100\% \quad (1)$$

式中:  $C_{\text{in}}$  和  $C_{\text{out}}$  分别表示光催化反应器进口和出口的  $\text{Hg}^0$  质量浓度,  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

#### 1.4 密度泛函理论计算

采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)了解2种材料的化学结构属性。采用Materials Studio软件中的CASTEP模块计算其功函数。利用P4/nmm空间群和晶格参数( $a = b = 4.028\ 305\ \text{\AA}$ ,  $c = 9.759\ 282\ \text{\AA}$ )建立BiOI模型。对于BiOCl,以 $a = b = 3.913\ 872\ \text{\AA}$ ,  $c = 7.827\ 791\ \text{\AA}$ 的晶格参数构建其模型<sup>[25-26]</sup>。为避免周期单元之间的干涉,真空层设为 $15\ \text{\AA}$ ,截止能量为 $490\text{ eV}$ 。使用 $3 \times 3 \times 1$ 的伽玛中心 $k$ 点网格对倒数空间中的布里渊区进行采样。能量收敛容差为 $2.0 \times 10^{-5}\text{ eV}$ 和力收敛标准为 $0.01\text{ eV}\cdot\text{\AA}^{-1}$ 时,获得最优几何配置。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征分析结果

#### 2.1.1 孔隙结构分析结果

用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法测试得到BiOI、BiOCl和1BiOI/BiOCl样品的等温线、比表面积和孔径分布曲线,结果见图1。根据IUPAC分类可见,3种光催化剂均属于H3型滞后环的IV型等温线<sup>[13]</sup>;1BiOI/BiOCl的比表面积为 $5.01\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,介于BiOCl和BiOI之间。BiOI的平均孔径约为 $3.42\text{ nm}$ ,多数分布于 $3\sim 10\text{ nm}$ 。BiOCl样品存在较宽的孔径分布。由于综合了BiOI和BiOCl的结构属性,1BiOI/BiOCl的平均孔径明显分为2部分,分别为 $3\sim 6\text{ nm}$ 和 $8\sim 100\text{ nm}$ 。这表明孔径分布不均,与BiOI和BiOCl不同的形貌结构有关。

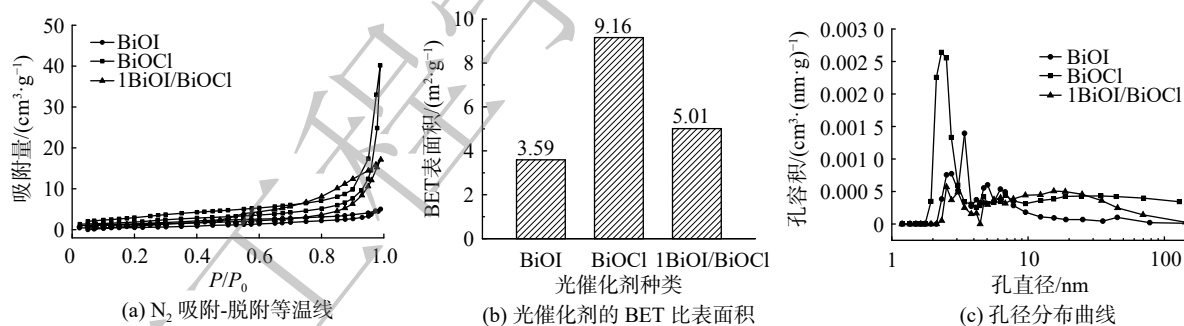


图1 光催化剂的孔隙结构参数

Fig. 1 Pore structure parameters of photocatalysts

#### 2.1.2 SEM和HRTEM分析

图2为BiOI、BiOCl和1BiOI/BiOCl的SEM图。BiOI呈现多层薄片堆簇而成的花瓣结构,表面较光滑(图2(a))<sup>[27]</sup>。BiOCl样品为直径为 $5\sim 15\ \mu\text{m}$ 的三维球状颗粒(图2(b)),由层状物质紧密构筑而成(图2(c)),BiOCl较大的比表面积应与此有关<sup>[28]</sup>。1BiOI/BiOCl耦合后的SEM与BiOCl颇为相似,为直径 $3\sim 15\ \mu\text{m}$ 的微球结构,但在其表面上可明显观察到BiOI片状或微颗粒状物质,表明BiOI与BiOCl可良好耦合,紧密地接触将有利于异质结的形成,并促进光生 $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$ 对的分离<sup>[29]</sup>。另外,其独特的微球状结构可能有利于可见光的进入和多次反射<sup>[30]</sup>,进而提高光催化剂的活性。图3为1BiOI/BiOCl复合材料的HRTEM图像,呈现出 $0.19$ 和 $0.28\text{ nm}$ 2种晶格条纹,分别对应BiOCl(200)晶面和BiOI(110)晶面。图4中EDS表明在1BiOI/BiOCl复合材料中存在Bi、Cl、I和O4种元素,且 $n(\text{I})/n(\text{Cl})$ 近似为 $1:9$ 。EDS面扫描后发现,Bi、I、Cl和O元素分布颇为均匀,这表明已成功合

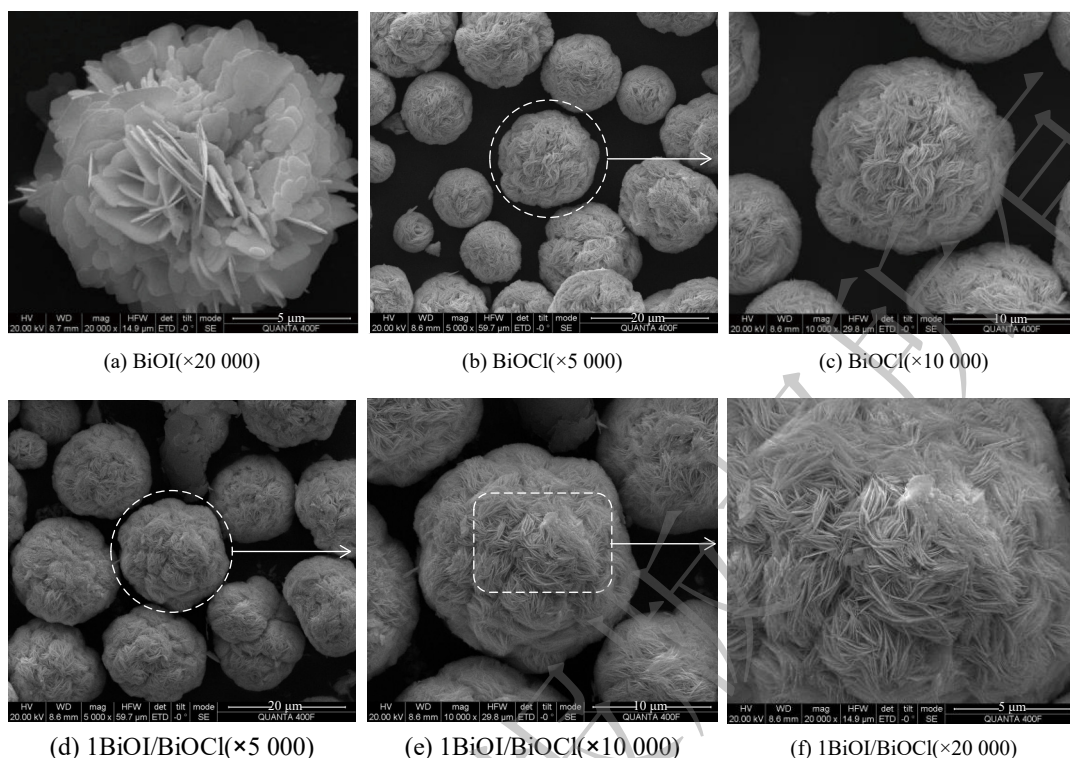


图 2 光催化剂的 SEM

Fig. 2 SEM images of photocatalysts

成了高纯度 BiOI/BiOCl 复合光催化剂。

### 2.1.3 XRD 分析

为了解复合光催化材料的晶体结构特征, 采用 XRD 表征 BiOI、BiOCl 和 BiOI/BiOCl 光催化剂 (图 5(a))。BiOCl 样品的 XRD 图谱表明, 在  $2\theta$  为  $25.9^\circ$ 、 $32.4^\circ$ 、 $33.4^\circ$ 、 $40.8^\circ$ 、 $46.6^\circ$ 、 $49.6^\circ$ 、 $54.1^\circ$  和  $58.7^\circ$  时, 分别获得较强衍射峰, 对应 BiOCl 标准谱图 (JCPDS No.06-0249) 的 (101)、(110)、(102)、(112)、(200)、(113)、(211) 和 (212) 晶面<sup>[31]</sup>。BiOI 样品在  $2\theta$  为  $19.1^\circ$ 、 $29.6^\circ$ 、 $31.7^\circ$ 、 $37.1^\circ$ 、 $39.5^\circ$ 、 $45.4^\circ$ 、 $51.3^\circ$ 、 $55.3^\circ$  和  $60^\circ$  处观察到的衍射峰分别对应 BiOI 的 (002)、(102)、(110)、(103)、(004)、(200)、(114)、(212) 和 (006) 晶面 (JCPDS No.10-0445)<sup>[32]</sup>。这意味着共沉淀法可制备纯 BiOCl 和 BiOI。与 BiOCl 相比, 1BiOI/BiOCl 中 BiOCl 的特征衍射峰明显降低, 未观察到明显的 BiOI 特征衍射峰。这说明 BiOI 在 BiOCl 表面负载较均匀。随着 BiOI 含量的增加, 复合光催化材料中 BiOI 位于  $29.6^\circ$ 、 $31.7^\circ$  和  $55.3^\circ$  处的衍射峰开始增强, 且 BiOCl 位于  $25.9^\circ$  和  $32.4^\circ$  的衍射峰大幅降低。这可能与 BiOI/BiOCl 异质结的形成有关, 同时也验证了 SEM 结果。

### 2.1.4 UV-vis DRS 分析

采用 UV-vis DRS 对样品的吸光特性进行对比研究。如图 5(b) 所示, 在可见光区域 (420 nm 以上), 1BiOI/BiOCl 复合材料的吸收光谱强度明显强于 BiOCl, 表明 BiOI 掺杂改善了其可见光响应性能。通过 UV-vis DRS 观察到, BiOCl 的吸收边缘波长为 371 nm, BiOI 的吸收边缘波长为 677 nm,

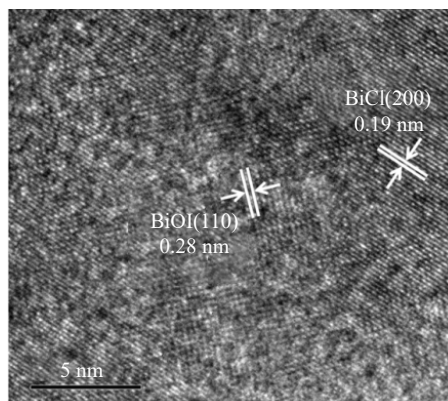


图 3 1BiOI/BiOCl 的 HRTEM

Fig. 3 HRTEM images of 1BiOI/BiOCl

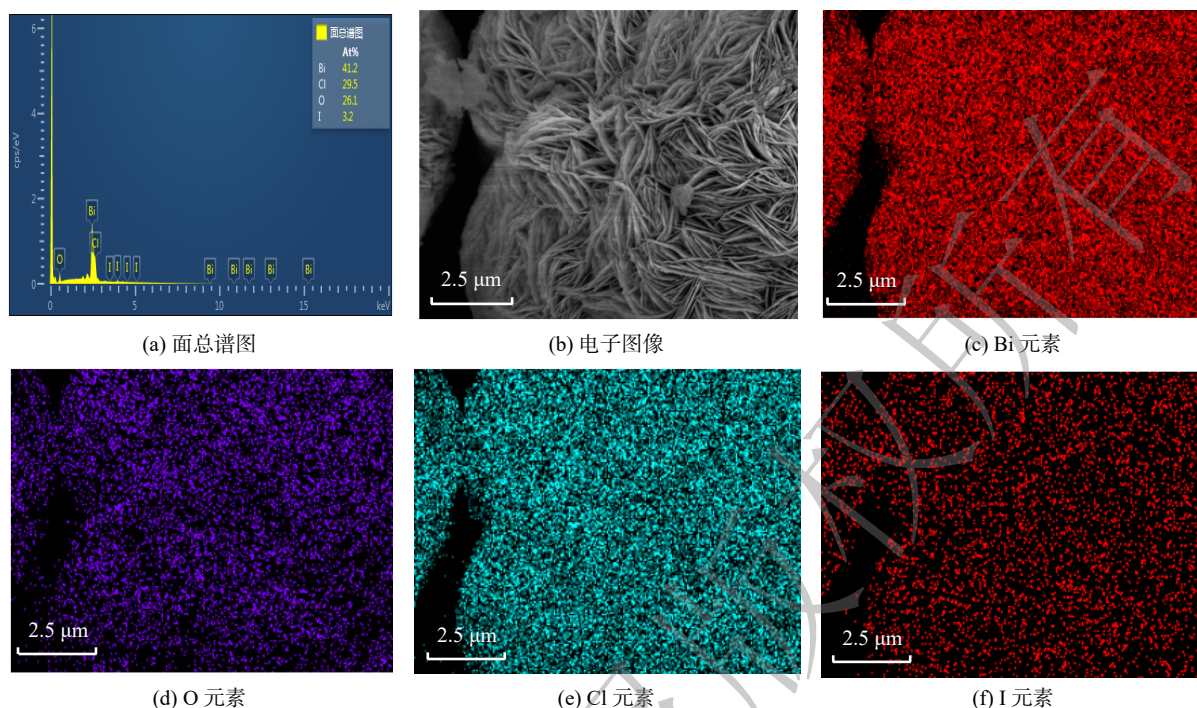


图4 光催化剂的EDS图

Fig. 4 EDS images of photocatalysts

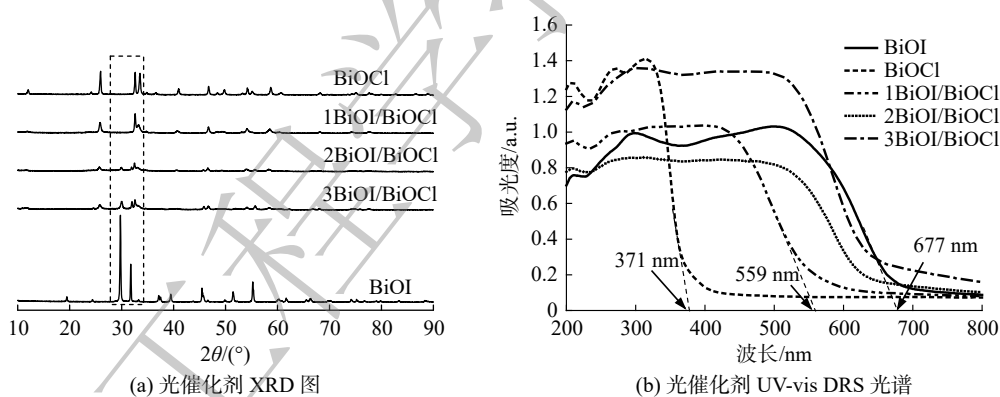


图5 光催化剂XRD和UV-vis DRS

Fig. 5 XRD patterns and UV-vis DRS of the photocatalysts

而1BiOI/BiOCl的吸收边缘波长则介于两者之间(559 nm)。且随着I含量增加,吸收边缘的波长逐渐增加。因此,与BiOCl相比,复合材料均发生了红移,即提高了对可见光的吸收能力,这将有利于其活性的增强。样品的带隙能( $E_g$ )可由经验公式(式(2))估算。其中, $E_g$ 和 $\lambda$ 分别为带隙能和吸收边缘波长。因此,计算出BiOI和BiOCl的 $E_g$ 分别约1.83和3.34 eV,这与文献[18,27]基本一致;而1BiOI/BiOCl的 $E_g$ 计算值为2.22 eV。很明显,BiOI的掺杂降低了BiOCl的带隙值。根据Mulliken电负性理论,BiOCl和BiOI的导带电位(CB)和价带电位(VB)可由式(3)~(4)计算得到<sup>[33]</sup>。

$$E_g = 1240/\lambda \quad (2)$$

$$E_{CB} = \chi - E^C - 0.5E_g \quad (3)$$

$$E_{VB} = E_{CB} + E_g \quad (4)$$

式中： $E_{CB}$  和  $E_{VB}$  分别为样品的 CB 和 VB 值； $E^C$  为自由电子在氢标准电势下的能量 (4.5 eV)； $\chi$  是半导体的绝对电负性 (BiOI 的  $\chi$  值 5.94 eV；BiOCl 的  $\chi$  值为 6.36 eV)<sup>[16,34]</sup>； $E_g$  为禁带宽度。经计算，BiOCl 和 BiOI 样品的 CB 分别为 0.19 和 0.53 eV，VB 分别为 3.53 和 2.36 eV。

### 2.1.5 XPS 分析

XPS 可定性或定量分析样品的化学成分及其存在价态，已被广泛应用于物质表面成分研究。图 6 给出了 3 种光催化剂中 Bi 4f、I 3d、Cl 2p 和 O 1s 的高分辨 XPS 光谱。如图 6(a) 所示，光催化剂显示出 2 个位于 159.40 和 164.70 eV 附近的 Bi 4f 峰，分别对应 Bi 元素的 Bi 4f<sub>7/2</sub> 和 Bi 4f<sub>5/2</sub>，这表明光催化剂中存在氧化物形式的 Bi<sup>3+</sup><sup>[35]</sup>。图 6(b) 中位于 630.90 和 619.50 eV 处 I 3d 峰，分别对应 I 3d<sub>3/2</sub> 和 I 3d<sub>5/2</sub>，这表明复合材料中以 I<sup>-</sup> 形式存在<sup>[36]</sup>。在 198.1 eV 和 199.4 eV 附近，峰分别对应 Cl 2p<sub>3/2</sub> 和 Cl 2p<sub>1/2</sub><sup>[37]</sup>。在 BiOCl 和 1BiOI/BiOCl 光催化剂中，O 1s 信号峰位于 530.0 eV，该峰为 Bi—O 晶格氧中的 O。与 BiOCl 相比，1BiOI/BiOCl 的 Bi 4f 和 Cl 2p 峰均轻微的向高结合能方向移动，这表明 BiOI 和 BiOCl 之间存在电子转移，且形成了异质结结构<sup>[29]</sup>。

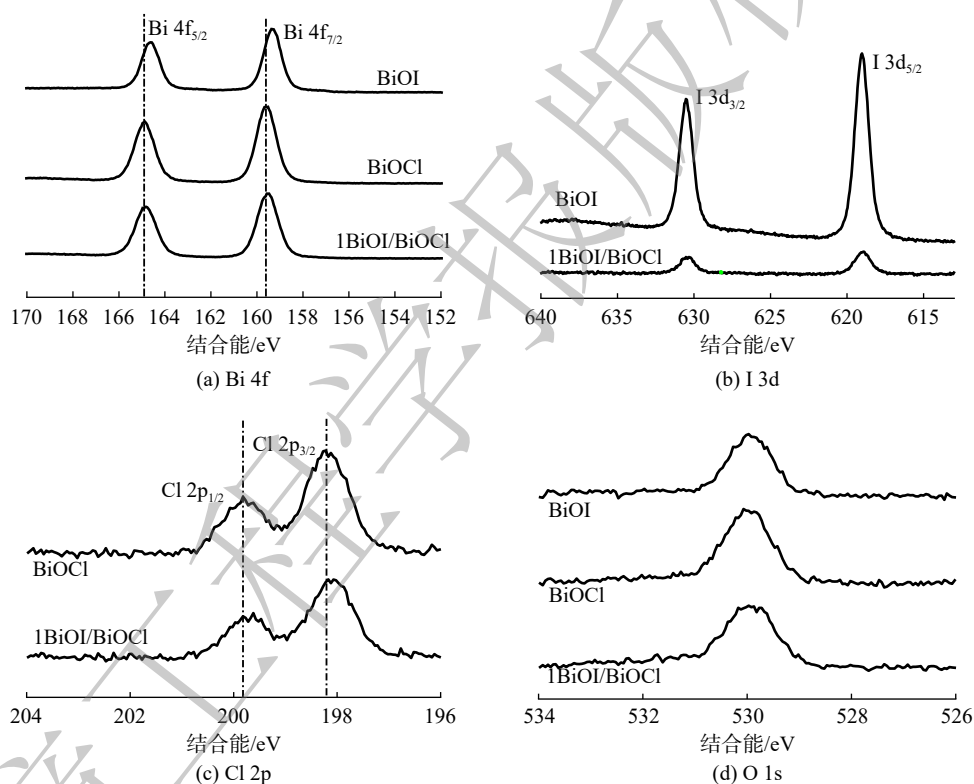


图 6 BiOI、BiOCl 和 1BiOI/BiOCl 样品的高分辨 XPS 能谱图

Fig. 6 High resolution XPS spectra of BiOI, BiOCl and 1BiOI/BiOCl samples

### 2.1.6 ESR 分析

为探究 BiOI/BiOCl 光催化体系中活性物质的存在，采用 ESR 技术检测反应过程中活性自由基的生成情况。实验首先在黑暗条件下进行，然后使用可见光照射 5 和 10 min 后检测自由基的特征信号。图 7 表明，在可见光照射 5 min 后，可清晰检测出羟基自由基 DMPO-·OH 和阴离子超氧自由基 DMPO-·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的信号。在辐射时间延长至 10 min 时，2 种信号的强度进一步增强。HUANG 等<sup>[38]</sup> 发现自由基的含量与信号高度的平方成正比。因此，随着光照时间的增加，反应溶液中·OH 和·O<sub>2</sub><sup>-</sup> 的含量大幅增加，将有利于反应溶液对污染物的高效去除。

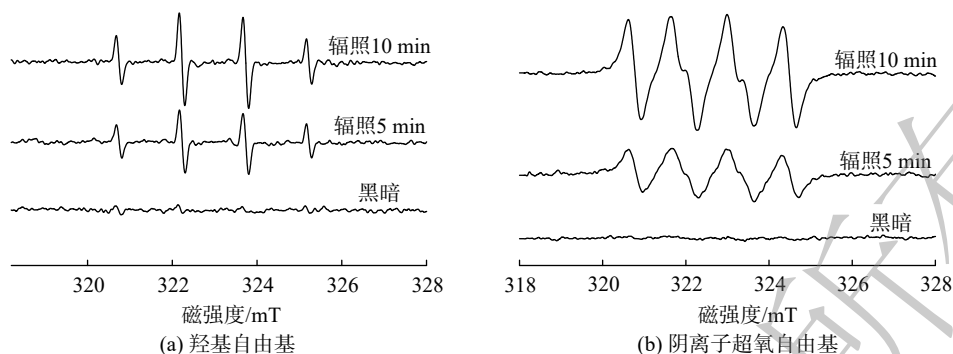


图7 可见光照射下1BiOI/BiOCl光催化剂的ESR谱

Fig. 7 ESR spectra of 1BiOI/BiOCl photocatalyst under visible light irradiation

## 2.2 光催化剂的活性

### 2.2.1 BiOI/BiOCl光催化剂的催化活性

图8为各光催化剂对 $Hg^0$ 的脱除效率。BiOCl的脱汞效率约为35%，BiOI的脱汞效率为68%。与BiOCl相比，BiOI具有更高的催化活性，推断其原因为BiOI的带隙能较窄，对可见光范围的响应强<sup>[18]</sup>。所制备的光催化剂脱汞性能顺序为1BiOI/BiOCl(96%) > 2BiOI/BiOCl(94%) > 3BiOI/BiOCl(93%) > BiOI(68%) > BiOCl(35%)。这表明BiOCl与BiOI之间存在良好的协同效应。基于式(5)可计算出脱汞过程初始反应阶段的反应速率常数( $k$ )以了解样品活性<sup>[16]</sup>。

$$-\ln(C_{out}/C_{in}) = k \times t \quad (5)$$

式中： $k$ 是伪一级速率常数， $t$ 是反应时间。 $k$ 值越大，光催化活性越高。经计算，反应15 min后，光催化剂对应的反应速率常数分别为0.012 5、0.004 8、0.125 6、0.100 8和0.087 4  $min^{-1}$ 。这说明1BiOI/BiOCl光催化剂具有最高的催化活性，故接下来以该光催化剂为基础开展进一步研究。

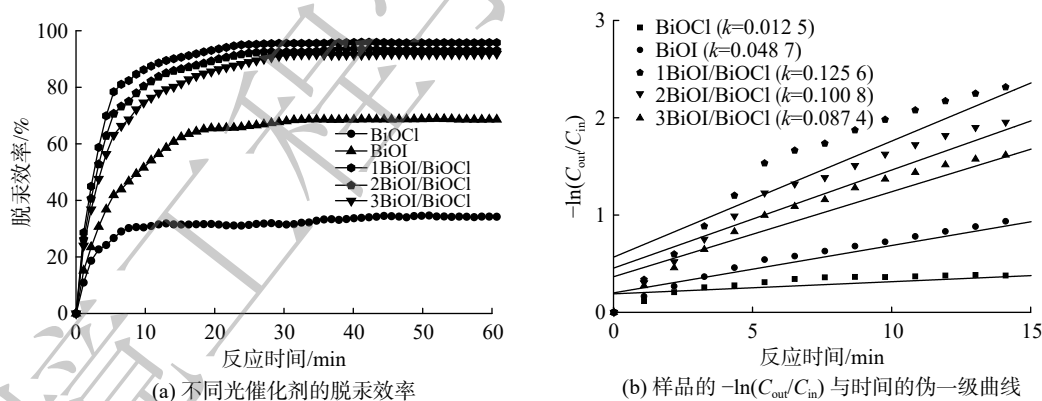


图8 不同光催化剂的脱汞效率对比

Fig. 8 Comparison of mercury removal efficiencies of different photocatalysts

### 2.2.2 光照-黑暗的影响

图9揭示了荧光灯辐照对1BiOI/BiOCl样品 $Hg^0$ 去除性能的影响。在反应最初的30 min内，1BiOI/BiOCl光催化剂在黑暗中的催化效率较低，光催化效率仅为36%。在30 min后，FSL开启， $Hg^0$ 的去除效率急剧上升到93%。在60 min时刻关闭FSL，在60~90 min内样品的去汞性能出现略微下降。其原因可能是30~60 min FSL照射使光催化剂产生大量的活性物质，在30 min的光催化脱除 $Hg^0$ 过程中活性物质并未被完全消耗，所以仍能保持较高的效率。再次重复上述实验后，得到了预期结果。以上结果表明，光源照射对1BiOI/BiOCl样品稳定而优异的光催化性能是不可或

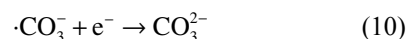
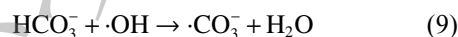
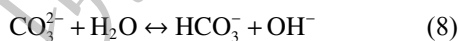
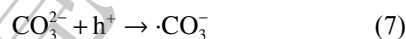
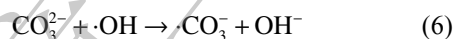
缺的,可采用间歇性提供光源的方式保持样品良好的脱汞性能。

### 2.2.3 光催化剂用量的影响

在环境污染治理的同时,为降低运行成本和增强经济效益,探究了光催化剂剂量对 $\text{Hg}^0$ 去除性能的影响。分别使用0.1、0.3、0.5和 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 光催化剂进行光催化脱汞实验(图10(a))。当1BiOI/BiOCl光催化剂剂量(质量浓度)为0.1和 $0.3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\text{Hg}^0$ 的脱除效率分别为53%和82%。进一步提高光催化剂质量浓度至0.5和 $1.0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,催化效率的高达96%和98%。这意味着少量1BiOI/BiOCl光催化剂亦会产生大量活性物质,使反应溶液中具备较高的 $\text{Hg}^0$ 脱除条件。

### 2.2.4 无机阴离子的影响

由于烧结烟气可能含有少量 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、HCl和较多的 $\text{CO}_2$ 气体,其存在会使反应溶液中含有少量的无机阴离子<sup>[39]</sup>。为考察常见无机阴离子对光催化活性的影响,研究了 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 对复合光催化剂脱汞性能的影响。本研究分别选取NaCl、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 作为阴离子模型化合物,其结果见图10(b)。这表明 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 3种无机阴离子对 $\text{Hg}^0$ 的去除几乎没有影响;然而,在开始阶段 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 对光催化过程表现出明显的抑制作用。 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 加入反应溶液后,抑制效果颇为显著,10 min前 $\text{Hg}^0$ 去除效率在5%以下。随着实验的进行, $\text{CO}_3^{2-}$ 的抑制作用逐渐消失,其原因可能是 $\text{CO}_3^{2-}$ 与活性物质发生了如下反应<sup>[40-41]</sup>(式(6)~(10))。



### 2.2.5 循环实验结果

为了解1BiOI/BiOCl复合光催化剂的稳定性,设计并开展了光催化剂循环实验。考虑在洗涤、干燥过程中,光催化剂会存在损失,故实验中1BiOI/BiOCl光催化剂剂量取 $0.8\text{ g}$ ,并进行5次循环实验,单次实验时间为40 min,结果如图11所示。前4次实验光催化剂脱除 $\text{Hg}^0$ 的效率均在95%以上,第5次实验光催化剂脱除 $\text{Hg}^0$ 的效率略微下降,但仍能保持在约95%。分析其原因,可能是在回收、洗涤和干燥过程中光催化剂质量减少所致。1BiOI/BiOCl复合光催化剂稳定性较好,

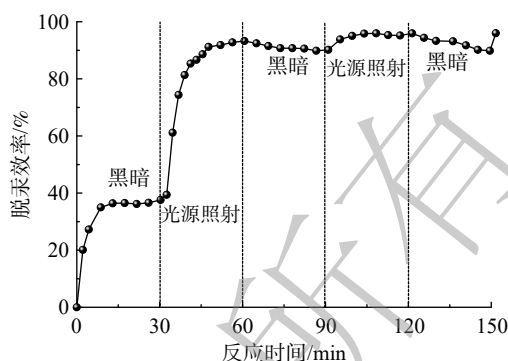
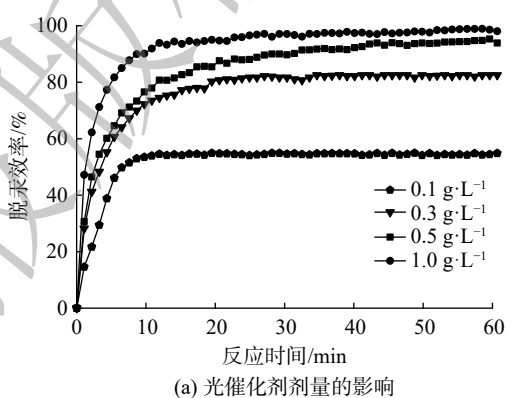
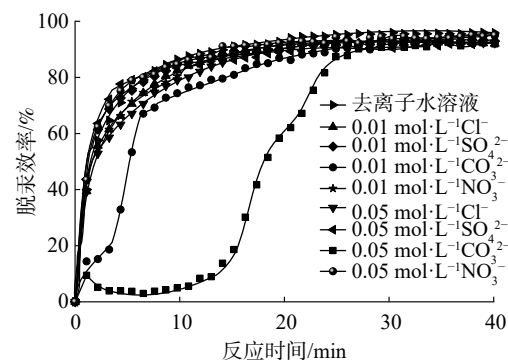


图9 荧光灯照射对1BiOI/BiOCl光催化剂脱汞效率的影响

Fig. 9 Effect of fluorescent lamp irradiation on  $\text{Hg}^0$  removal using 1BiOI/BiOCl photocatalyst



(a) 光催化剂剂量的影响



(b) 无机阴离子对脱汞效率的影响

图10 光催化剂剂量和无机阴离子对脱汞效率的影响  
Fig. 10 Effects of photocatalyst dose and inorganic anions on mercury removal efficiency



在多次循环实验后依旧能保持优异脱汞性能。

### 2.3 反应机理

为进一步探明  $\text{Hg}^0$  去除过程中活性物质的作用, 将  $\cdot\text{O}_2^-$  的消除剂苯醌 (BQ, 0.5 g)、 $\cdot\text{OH}$  的消除剂异丙醇 (IPA, 15 mL) 和  $\text{h}^+$  的消除剂乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA-2Na, 0.5 g) 分别与 1BiOI/BiOCl 光催化剂一起添加至反应溶液, 记录 40 min 后光催化剂的脱汞效率 (图 12(a))。加入 BQ 或 EDTA-2Na 后, 1BiOI/BiOCl 的效果效率分别为 10% 和 45%。与未添加消除剂相比, 其脱汞性能均大幅降低。然而, 在反应体系中加入 IPA 并未降低  $\text{Hg}^0$  的去除效率。以上现象说明在光催化脱除  $\text{Hg}^0$  的过程中,  $\cdot\text{O}_2^-$  是最关键的活性物质,  $\text{h}^+$  是次要活性物质, 而  $\cdot\text{OH}$  并非光催化反应过程中的主要活性物质, 其主要原因可能是与  $\cdot\text{OH}$  所处的溶液环境有关。

基于上述实验和表征分析, 推断出 FSL 辐照下 1BiOI/BiOCl 的高效脱汞机理 (图 12(b) 所示)。UV-vis DRS 分析表明: BiOI 光催化剂的 CB 和 VB 分别为 0.53 eV 和 2.36 eV, 其带隙能为 1.83 eV; BiOCl 光催化剂的 CB 和 VB 分别为 0.19 eV 和 3.53 eV, 其带隙能为 3.34 eV。由于 BiOCl 的带隙能较大, 不能被可见光 (2.95 eV) 激发。然而, 由于 FSL 中含有少量波长为 366 nm 的光, 其携带能量约为 3.39 eV, 而 BiOCl 和 BiOI 的带隙能分别为 3.34 和 1.83 eV, 因此其均可被 FSL 激发产生电子-空穴 ( $\text{e}^-$ - $\text{h}^+$ ) 对。在 FSL 的照射下, BiOCl 和 BiOI 导带上的电子会进一步跃迁至 0.14 和 -1.03 eV<sup>[42]</sup>。图 12(b) 表明, BiOCl 的 CB 更低, 故  $\text{e}^-$  会从 BiOI 的 CB 转移到 BiOCl 的 CB 上; 同时, 由于 BiOCl 的

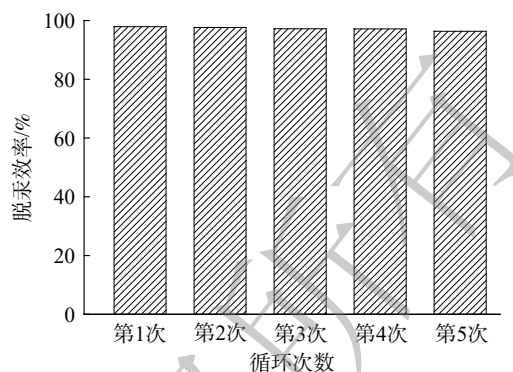
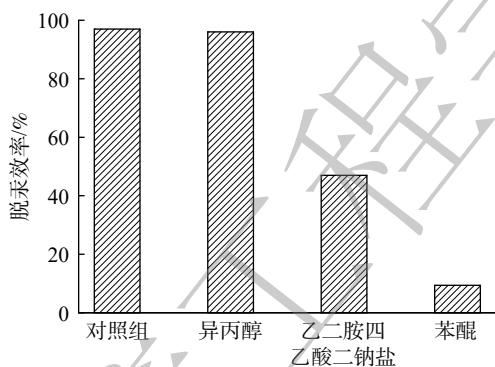
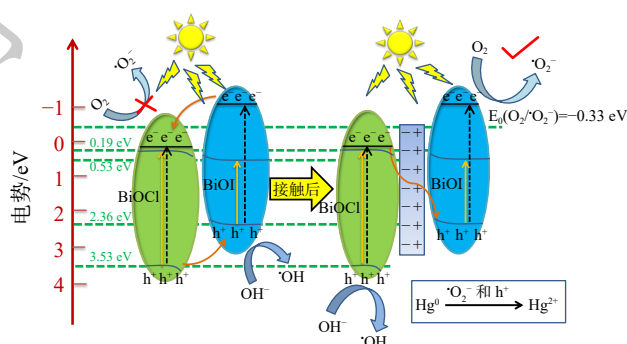


图 11 光催化剂的循环脱汞实验性能

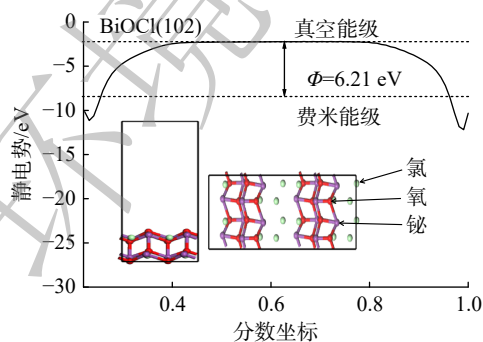
Fig. 11 Experimental performance of cyclic  $\text{Hg}^0$  removal by photocatalyst



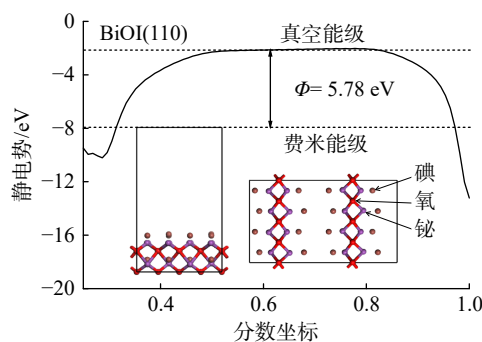
(a) 消除剂影响



(b) 1BiOI/BiOCl 光催化剂反应机理



(c) BiOCl 功函数



(d) BiOI 功函数

图 12 光催化剂高效脱除  $\text{Hg}^0$  反应机理

Fig. 12 The reaction mechanism of efficient removal of  $\text{Hg}^0$  by photocatalyst

VB 更高, 所以  $h^+$  从 BiOCl 的 VB 转移到 BiOI 的 VB 上。但由于  $O_2$  的还原电位 [ $E_0(O_2/\cdot O_2^-) = -0.33 \text{ eV}$ ]<sup>[34]</sup> 比 BiOCl 的 CB 更低, 因此 BiOCl 中 CB 上电子不能将  $O_2$  还原为  $\cdot O_2^-$ 。但 ESR 测试证实存在  $\cdot O_2^-$ , 且消除剂实验表明,  $\cdot O_2^-$  是光催化过程中最重要的活性自由基。因此, 传统的交错间隙 II 型异质结电子转移方式不成立。

为了解 BiOCl 和 BiOI 之间的电子转移方式, 采用 DFT 方法计算了 2 种物质的功函数, 结果见图 12(c)~(d)。BiOCl(102) 的功函数为 6.21 eV, BiOI(110) 的功函数为 5.78 eV。BiOCl 的功函数高于 BiOI, 所以当 2 种材料接触时, 而 BiOCl 是氧化光催化材料, BiOI 将是还原光催化材料<sup>[43]</sup>。电子会自发地从 BiOI 流向 BiOCl, 直到新的费米能级平衡, 且在界面形成 1 个从 BiOI 指向 BiOCl 的内电场。另外, 由于 BiOI 失去电子带正电, 其带边缘将向上弯曲; BiOCl 得到电子带负电, 其带边缘向下卷曲<sup>[43]</sup>。在内部电场、带边弯曲和库仑力相互作用下, BiOCl 中 CB 上  $e^-$  与 BiOI 中 VB 的  $h^+$  复合。同时, 内电场抑制了 BiOI 中 CB 中光生  $e^-$  流入 BiOCl 的 CB 中, 而 BiOCl 中 VB 上的  $h^+$  转移到 BiOI 中 VB 的概率也显著降低。由于 BiOI 的 CB 能跃迁到  $-1.03 \text{ eV}$ , 低于  $O_2$  的还原电位 [ $E_0(O_2/\cdot O_2^-) = -0.33 \text{ eV}$ ], 因此, 富集在 BiOI 导带上的  $e^-$  能够与吸附在光催化剂表面的  $O_2$  反应生成  $\cdot O_2^-$ 。此外, BiOCl 中 VB 上的  $h^+$  会与  $H_2O$  和  $OH^-$  反应生成  $\cdot OH$ 。这与 ESR 结果一致。消除剂结果表明, 在光催化脱汞过程中,  $h^+$  和  $\cdot O_2^-$  是主要的活性自由基。以上电荷转移过程赋予了 BiOI/BiOCl 光催化剂最高的氧化还原能力, 故 1BiOI/BiOCl 光催化剂的高效脱汞机理遵循 Z 型异质结电荷转移规律。

### 3 结论

1) 与 BiOCl 相比, 1BiOI/BiOCl 中 BiOCl 的特征衍射峰明显降低, 未观察到明显的 BiOI 特征衍射峰; 1BiOI/BiOCl 的 SEM 图像与 BiOCl 颇为相似, 其表面上可明显地观察到 BiOI 片状或微颗粒状物质。这表明 BiOI 与 BiOCl 得到良好耦合, 紧密地接触有利于异质结的形成和促进光生  $e^-$ - $h^+$  对的分离。与 BiOCl 相比, 复合材料均发生了红移, 提高了对可见光的吸收能力, 这将有利于其活性的增强。

2) 所制备光催化剂的脱汞性能顺序为: 1BiOI/BiOCl(96%) > 2BiOI/BiOCl (94%) > 3BiOI/BiOCl (93%) > BiOI (68%) > BiOCl (35%)。这说明 BiOCl 与 BiOI 存在良好的协同效应。 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$  和  $SO_4^{2-}$  这 3 种无机阴离子对  $Hg^0$  的去除几乎没有影响。然而,  $CO_3^{2-}$  在开始阶段对光催化过程表现出明显的抑制作用, 随着实验的进行,  $CO_3^{2-}$  的抑制作用逐渐消失。

3) 由于不能产生强氧化性的  $\cdot O_2^-$ , 1BiOI/BiOCl 光催化剂高效脱汞机理与传统的交错间隙 II 型异质结电子转移方式不符。消除剂实验和 DFT 计算表明, Z 型异质结电荷转移规律符合 BiOI/BiOCl 复合材料的光催化氧化机理。

### 参考文献

- [1] 巩玥, 刘俐媛, 陈扬. 基于专利计量的汞污染治理技术态势分析[J]. 环境工程学报, 2019, 13(6): 1473-1487.
- [2] HAN R R, ZHOU B H, HUANG Y Y, et al. Bibliometric overview of research trends on heavy metal health risks and impacts in 1989–2018[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 276: 123249.
- [3] 高星, 刘潇, 武新斌, 等. 燃煤电厂典型超低排放除尘技术组合下的尘排放特性[J]. 环境工程学报, 2020, 14(1): 181-188.
- [4] HONG Q Q, ZHANG X F, ZHU R L, et al. Resource utilization of natural pyrite ( $FeS_2$ ) as the tailings after flotation of natural sphalerite ( $ZnS$ ) for reclaiming high concentrations of gaseous  $Hg^0$  from Zn smelting flue gas[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131644.
- [5] MEI J, WANG C, KONG L N, et al. Remarkable improvement of Ti incorporation on  $Hg^0$  capture from smelting flue gas by sulfurated  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ : Performance and mechanism[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120967.
- [6] 刘布雷, 张改, 高敏, 等.  $La^{3+}/TiO_2$  中空微球的制备及模型汽油光催化氧化脱硫性能[J]. 环境工程学报, 2018, 12(12): 3371-3378.
- [7] CHEN Q, CHENG X R, LONG H M, et al. A short review on recent progress of Bi/semiconductor photocatalysts: The role of Bi metal[J]. Chinese Chemical Letters, 2020, 31(10): 2583-2590.
- [8] ZHOU Y, ZHANG Q, LIN Y H, et al. One-step hydrothermal synthesis of hierarchical  $Ag/Bi_2WO_6$  composites: In situ growth monitoring and

- photocatalytic activity studies[J]. *Science China(Chemistry)*, 2013, 56(4): 435-442.
- [9] HANKWON L, SHER B R. Integrated Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructure modified with Au nanoparticles for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. *Progress in Natural Science:Materials International*, 2017, 27(3): 289-296.
- [10] 赫荣安, 曹少文, 周鹏, 等. 可见光铋系光催化剂的研究进展[J]. *催化学报*, 2014, 35(7): 989-1007.
- [11] CHEN X L, PAUL R, DAI L M. Carbon-based super capacitors for efficient energy storage[J]. *National Science Review*, 2017, 4(3): 453-489.
- [12] LI C, LI H J, He G C, et al. Preparation and photocatalytic performance of ZnO/Sepiolite composite materials[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 24: 1-17.
- [13] HU J, WENG S X, ZHENG Z Y, et al. Solvents mediated-synthesis of BiOI photocatalysts with tunable morphologies and their visible-light driven photocatalytic performances in removing of arsenic from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 264: 293-302.
- [14] CAI Y J, LI D Y, SUN J Y, et al. Synthesis of BiOCl nanosheets with oxygen vacancies for the improved photocatalytic properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 697-704.
- [15] ZHANG L P, MA Z Q, XU H, et al. Preparation of upconversion Yb<sup>3+</sup> doped microspherical BiOI with promoted photocatalytic performance[J]. *Solid State Sciences*, 2018, 75: 45-52.
- [16] WANG Y C, ZHANG A C, ZHANG D, et al. Ultra-low loading of Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> on BiOI/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> microsphere with p-n heterojunction: highly improved photocatalytic performance for Hg<sup>0</sup> removal and mechanism insight[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2020, 396: 112543.
- [17] SUDHARANI A, SUNIL K K, MANGIRI R, et al. Morphology driven enhanced photocatalytic activity of CuO/BiOI Nanocomposites[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 258: 123891.
- [18] 陈颖, 韩星月, 梁宏宝, 等. 微波蚀刻法制备RGO-BiOCl/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>异质结型催化剂及其催化性能[J]. *化工学报*, 2018, 69(4): 1758-1764.
- [19] 张群, 鲍玥, 周旻昉, 等. 高效BiOI/BiOBr可见光催化剂的制备性能及机理研究[J]. *浙江大学学报(理学版)*, 2017, 44(4): 472-479.
- [20] SUN X M, LU J, WU J, et al. Enhancing photocatalytic activity on gas-phase heavy metal oxidation with self-assembled BiOI/BiOCl microflowers[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 546: 32-42.
- [21] ZHAO X Y, WU J, SUN X M, et al. Rational design bionic flower-like BiOBr<sub>0.5</sub>I<sub>0.5</sub>/WS<sub>2</sub> Z-scheme heterojunction for efficient oxidation of Hg<sup>0</sup>: Synergistic effect of facets exposed and intrinsic defects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129537.
- [22] ZHANG P F, LIANG H O, LIU H, et al. A novel Z-scheme BiOI/BiOCl nanofibers photocatalyst prepared by one-pot solvothermal with efficient visible-light-driven photocatalytic activity[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 272: 125031.
- [23] LIU H H, YANG C, HUANG J, et al. Ionic liquid-assisted hydrothermal preparation of BiOI/BiOCl heterojunctions with enhanced separation efficiency of photo-generated charge pairs and photocatalytic performance[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, 113: 107806.
- [24] ZHANG A C, ZHANG L X, LU H, et al. Facile synthesis of ternary Ag/AgBr-Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hybrids with enhanced photocatalytic removal of elemental mercury driven by visible light[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 314: 78-87.
- [25] XIAOY X, JI Z, ZOU C, et al. Construction of CeO<sub>2</sub>/BiOI S-scheme heterojunction for photocatalytic removal of elemental mercury[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 556: 149767.
- [26] HU X L, LI C Q, SUN Z M, et al. Enhanced photocatalytic removal of indoor formaldehyde by ternary heterogeneous BiOCl/TiO<sub>2</sub>/sepiolite composite under solar and visible light[J]. *Building and Environment*, 2020, 168: 106481.
- [27] AHMAD N, MOHAMMAD H, EBRAHIM A A, et al. Sono-solvothermal design of nanostructured flowerlike BiOI photocatalyst over silica-aerogel with enhanced solar-light-driven property for degradation of organic dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 101-113.
- [28] SUN Y Y, LI G Y, WANG W J, et al. Photocatalytic defluorination of perfluorooctanoic acid by surface defective BiOCl: Fast microwave solvothermal synthesis and photocatalytic mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 84(10): 69-79.
- [29] ZHENG H X, CHEN G Y, ZHANG A C, et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Br<sub>10</sub> microspheres constructing heterojunction with AgI for Hg<sup>0</sup> removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 262: 118296.
- [30] 张亮, 赵朝成, 高先瑶, 等. MoS<sub>2</sub>/BiOI复合光催化剂制备及其光催化氧化还原性能[J]. *环境科学*, 2019, 40(1): 281-292.
- [31] SUN X M, WU J, LIU Q Z, et al. Mechanism insights into the enhanced activity and stability of hierarchical bismuth oxyide microspheres with selectively exposed (0 0 1) or (1 1 0) facets for photocatalytic oxidation of gaseous mercury[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455(15): 864-875.
- [32] CAO T T, CUI H, ZHANG Q W, et al. Facile synthesis of Co(II)-BiOCl@biochar nanosheets for photocatalytic degradation of p-nitrophenol under vacuum ultraviolet (VUV) irradiation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 559: 149938.
- [33] XU T T, NIU P, WANG S L, et al. High visible light photocatalytic activities obtained by integrating g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with ferroelectric PbTiO<sub>3</sub>[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2021, 74(15): 128-135.
- [34] CEN S H, LV X G, LIU Q W, et al. Direct Z-scheme Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/BiOCl composite photocatalyst for efficient photocatalytic degradations of dissolved organic impurities[J]. *Optik*, 2021, 243: 166847.

- [35] LIU H, CAO W R, SU Y, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic performance of novel visible-light-induced Ag/BiOI[J]. *Applied Catalysis B*, 2012, 111-112: 271-279.
- [36] CAO J, ZHAO Y J, LIN H L, et al. Facile synthesis of novel Ag/AgI/BiOI composites with highly enhanced visible light photocatalytic performances[J]. *Solid State Chemistry*, 2013, 206: 38-44.
- [37] 雷倩, 许路, 艾伟, 等. CDs-BOC复合催化剂可见光下活化过硫酸盐降解典型PPCPs[J]. *环境科学*, 2021, 42(6): 2885-2895.
- [38] HUANG H W, TU S C, ZENG C, et al. Macroscopic polarization enhancement promoting photo- and piezoelectric-induced charge separation and molecular oxygen activation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(39): 11860-11864.
- [39] 畅永锋, 梁鹏, 路殿坤, 等. 硫代硫酸盐浸提法修复汞污染土壤及含汞浸出液的光分解回收处理[J]. *环境工程学报*, 2020, 14(12): 3527-3533.
- [40] SANTIAGO D E, ARANA J, GONZALEZ-D O, et al. Effect of inorganic ions on the photocatalytic treatment of agro-industrial wastewaters containing imazalil[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2014, 156/157: 284-292.
- [41] LIUY X, WANG Y, WANG Q, et al. A study on removal of elemental mercury in flue gas using Fenton solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 292: 164-172.
- [42] ZHANG X, ZHANG L Z, XIE T F, et al. Low-temperature synthesis and high visible-light-induced photocatalytic activity of BiOI/TiO<sub>2</sub> heterostructures[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113: 17,7371-7378.
- [43] FU J W, XU Q L, LOW, J X, et al. Ultrathin 2D/2D WO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> step-scheme H<sub>2</sub>-production photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2019, 243: 556-565.

(责任编辑: 靳炜)

## BiOI/BiOCl composite microspheres prepared by coprecipitation method and their photocatalytic performance for mercury removal

WANG Chenkai, ZHANG Anchao\*, ZHANG Xinmin, LI Haixia, MEI Yanyang, ZHENG Haikun, ZHANG Sen

School of Mechanical and Power Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, 454000, Henan, China

\*Corresponding author, E-mail: anchaozhang@126.com

**Abstract** In order to improve the photocatalytic activity of BiOCl and overcome the problem of poor visible light response, three-dimensional BiOI/BiOCl composite microspheres were prepared by coprecipitation method. N<sub>2</sub> adsorption-desorption, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, UV-visible diffuse reflectance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and electron spin resonance were employed to characterize the pore characteristics, morphology, composition and optical properties of the composites in detail. A series of experiments were carried out to study the influences of BiOI/BiOCl molar ratio, fluorescent lamp irradiation, photocatalyst dose, inorganic anions and scavengers on the performance of Hg<sup>0</sup> removal by wet method. The results exhibited that when the molar ratio of BiOI/BiOCl was 1:9, the Hg<sup>0</sup> removal efficiency was up to 96%, which was 1.7 times that of BiOI and 2.7 times that of BiOCl. Compared with BiOI/BiOCl photocatalyst alone, the combination of fluorescent lamp and BiOI/BiOCl photocatalyst could greatly improve the removal efficiency of Hg<sup>0</sup>. The reaction solution containing CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> inhibited the removal of Hg<sup>0</sup> over BiOI/BiOCl photocatalyst, while Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> possessed little effect on the removal efficiency. Free radical trapping experiments showed that anionic superoxide radicals ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) and holes (h<sup>+</sup>) were the main active substances for Hg<sup>0</sup> removal. According to the experimental results, characterization analysis and Density Functional Theory (DFT) calculation, the charge transfer process of the composite photocatalyst and its mechanism of gaseous Hg<sup>0</sup> removal were proposed to provide a reference for efficient Hg<sup>0</sup> removal by wet method.

**Keywords** photocatalyst; BiOCl; BiOI; heterojunction; elemental mercury